



TITLE:

ハロゲン化水素固相の統一的考察
(「分子結晶における相転移と分子
運動」,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

花村, 栄一

CITATION:

花村, 栄一. ハロゲン化水素固相の統一的考察(「分子結晶における相転移と分子運動」,基研研究会報告). 物性研究 1970, 15(1): C23-C29

ISSUE DATE:

1970-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88158>

RIGHT:

分子回転を行なうことによることが分った。

(3) アセチレン結晶

アセチレン結晶は 133°K に相転移があり，高温相（結晶相Ⅰ）は CO_2 ， N_2 と同じ構造で T_h^6 である。低温相（結晶相Ⅱ）の構造は不明である。 CO_2 ， N_2 では相転移が存在しないのに，なぜアセチレンの場合存在するのかに興味の中心である。各相のラマンスペクトルを測定した結果，結晶相Ⅰの T_h^6 構造は四極子間相互作用でよく説明される。一方，低温相の結晶構造はハロゲン結晶と同じく，分子が同一面に配置した D_{2h}^8 構造をとることがラマンの結果から推定される。この事からアセチレンの相転移は $\text{C}\equiv\text{C}$ の π 電子を含む水素結合が大きな役割を果たしていると考えられる。

ハロゲン化水素固相の統一的考察

東大・物性研 花 村 栄 一

§ 1 伝統的な比熱測定及び誘電測定その他に，最近，光学的及び構造的（中性子線及びX線回折）研究が行なわれる様になって，ハロゲン化水素固相の相転移現象も統一的に理解すべき段階に来た様に思われる。

① ハロゲン化水素分子は，双極子モーメントの他に四重極子モーメントもかなり大きい。まづ，最低温相で，双極子モーメント間の相互作用による配列が実現されているとすると Luttinger & Tisza の計算により反強誘電的配列が安定である事が予想されるが，星埜等の実験で HCl ， HBr 共に，最低温相で強誘電体である事が観測されている。

② 四重極子モーメント間の相互作用による安定な配列は，中村等の計算にある様に，固体水素及び窒素で実現されている有名な $\text{Pa}3$ 構造であるが，Sander 等の構造解析によると Planer Zigzag 鎖を形成している様である。

③ 更に，鎖内の分子間距離は，Van der Waals distance よりも 1\AA 近

く短い。又気相及び液相に於ても，dimer や trimer の存在が Raman 散乱等で確かめられている。

- ④ 伊藤氏等の Raman 散乱の実験で分った様に，普通の分子性結晶の常識とは反して，translational (intermolecular) lattice vibration が，librational (rotational) vibration に比して，十倍も強く観測されている。以上四つの実験事実から，第一図に示す様にハロゲン化水素分子の Nonbonding π 電子が，隣の分子の σ^* antibonding orbital に charge transfer をし，その結果 90° の zigzag 鎖を形成していると仮定して，この水素結合力と，双極子間及び四重極子間相互作用の三つの力の拮抗の結果として，どのような構造が期待され，又その間で，如何なる相転移が起るのかを理解する。それと共に，Raman 散乱に見られる特異性も，この charge Transfer の結果としてとらえる。

§ 2 まづ，この様に， π 電子が隣の σ^* antibonding orbital に charge transfer しているとすると，その結果が，Raman 散乱と librational motion にどの様に反映されているかを示したい。

格子振動による Raman 散乱は，第 2 a 図に示す様に，電子と入射光，電子と格子振動，及び，電子と散乱光との相互作用による三次の過程で起る。その散乱強度は，ほとんど電子と格子振動との結合の強さによって決められる。普通の分子性結晶では，他の分子との相対的距離の変化（格子振動）によって，分子を形成する電子の感じる静電場が変化して，電子と格子との相互作用が生じる。この相互作用は普通，非常に弱く，この事から，普通の分子性結晶では，格子振動の Raman 散乱は観測されないか，例え観測されても非常に弱い。これに対して，charge transfer が起っている時には，その行列要素が 1eV と大きい上に，近接分子間距離に対して指数函数的に依存するので，電子状態は格子振動によって敏感に変化を受ける。その結果，電子と格子振動の間の結合が大きくなり，第 1 図の Raman 散乱の確率を計算すると後で示す様に，観測結果を説明する程大きい事が分る。

次に自由分子回転の Raman 散乱強度を比較のために計算してみよう。分子誘電定数に異方性のある分子が，電磁波の中を回転する結果，第 2 b 図に示す

Fig. 1

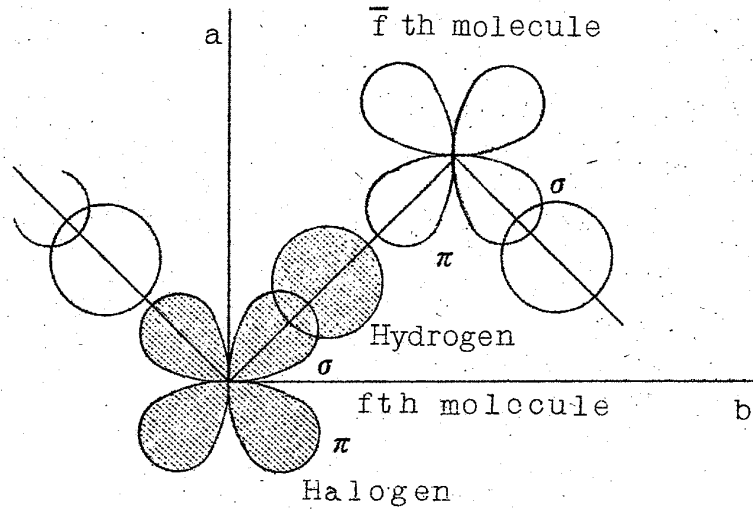
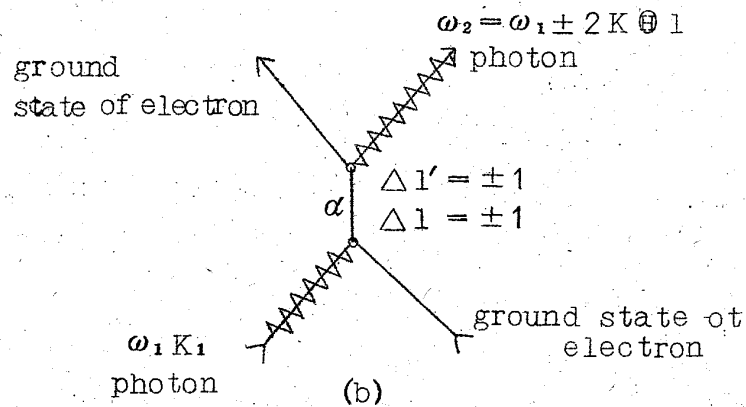
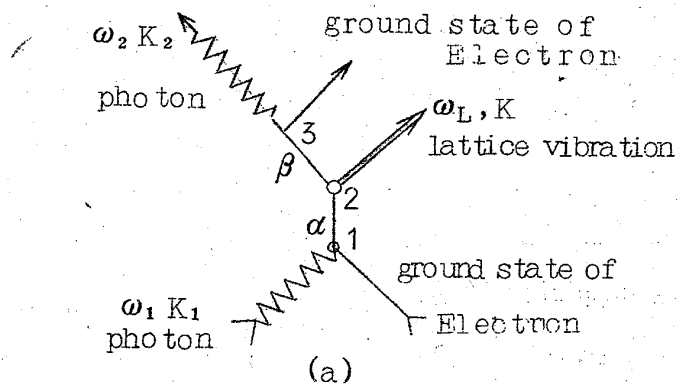


Fig. 2



様に、光と電子が相互作用する時に同時に rotational state も $\Delta l = \pm 1$ だけ変化できる。入射光と散乱光との二回、rotational state を変える機会があるため、 $\Delta l = 0, \pm 2$ の Raman 散乱の選択則がでてくる。librational motion もこれと同じ原因で、Raman 活性化するが、この時には、自由回転が微少回転となるので、これに対応して、libration の Raman 散乱

強度は、自由回転に比して、 $W_{\text{lib.}}/W_{\text{f.r.}} \sim k\theta_R/\pi\omega_l \sim 0.03$ の order だけ減少する。ここで、 $k\theta_R$ は、自由回転の量子であり、 $\pi\omega_l$ は librational frequency である。但し、libration の Raman 散乱の選択則は $\Delta n = \pm 1$ も許される様になる。一方、格子振動は、自由回転の Raman 強度に比して $W_L/W_{\text{f.r.}} \sim 0.2$ となり、Translational (intermolecular) lattice vibration の libration に対する Raman 散乱の強度比は、 $W_L/W_{\text{lib.}} \sim 10$ となり、格子振動が一桁だけ Raman 散乱の強度が大きい事が分る。

但し、charge transfer の matrix element を分子のイオン化エネルギーと重なり積分の積で近似した。

又 charge transfer は、librational motion の復元力に大いに寄与している事が分子配列からも期待できる。librational frequency は、ほとんどこの charge transfer によっていると仮定すると HCl と HBr に於ける重なり積分は、各々、0.11 と 0.08 となり、Reasonable の様に思われる。この事が、慣性率の小さい事と相俟って librational frequency が大きい理由となっている。

§ 3 以上述べて来た、charge transfer がハロゲン化水素固相の相転移に与える影響には、次の二通りが考えられる。第一に、結晶の構成分子の性質（双極子能率、四重極子能率）が自由分子から、大巾に変形を受ける。第二に、この charge transfer の結果、ハロゲン化水素の分子が鎖を作り、次に述べる様に、鎖の配列として相転移を理解する事ができる。

HCl, HBr, HI の結晶構造の温度変化を第 3 図に示し、又分子間力を第一表に示してある。Phase III \rightleftharpoons II の相転移は、双極子能率が増す HI, HBr, HCl の順に相転移温

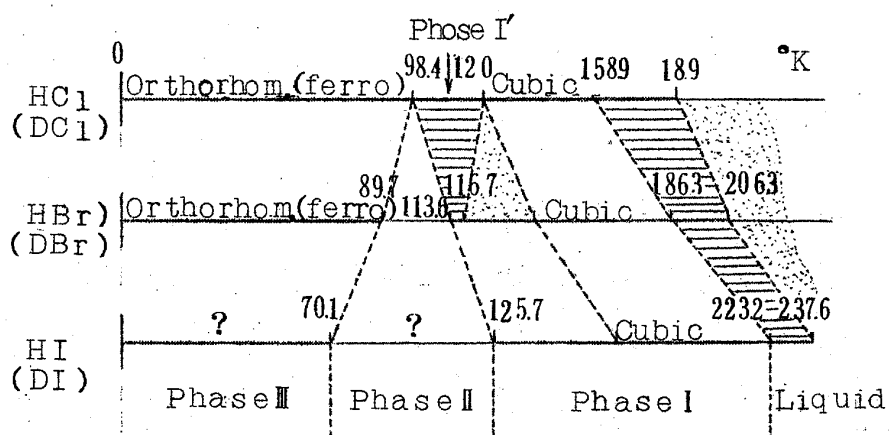


Fig. 3

| | HCl | HBr | HI |
|---|------|-------|-------|
| Dipolemoment ¹⁾ $\mu \times 10^{18}$ esucm | 1.07 | 0.788 | 0.382 |
| Quadrupolemoment ²⁾ $Q \times 10^{26}$ esucm ² | 3.8 | 4 | 6 |
| Dipolar Interaction | 1.99 | 0.92 | 0.19 |
| Quadrupolar Interaction | 1.4 | 1.06 | 1.9 |
| Hydrogen Bonding Energy | 4.2 | 2.6 | |

Table. 1

 $\times 10^{14}$ erg

度が上り、逆に、Phase II \rightleftharpoons I の相転移は、四重極子能率の増す HCl, HBr, HI の順に相転移温度が上っている。この事と、各相に於ける結晶構造から、Phase III \rightleftharpoons II は、鎖間の双極子相互作用による鎖の配列の相転移にあてはめ、Phase II \rightleftharpoons I は、鎖間の四重極子相互作用による鎖の配列による相転移として理解できる。鎖に対する分子場近似を用いて、鎖の Effective Potential Energy を $E(\phi_0) = AI_1 \cos \phi_0 + AI_2 \cos 2\phi_0$ とおき、order parameter I_1, I_2 の Self-Consistency equation を解いて、相図を描いたのが第4図であり、Bは鎖間の四重極子相互作用、Aは鎖間の双極子相互作用である。中性子線回折によると、HClでは、更に 120°K 附近に cubic \rightleftharpoons onthorhombic twin structures の相転移が観測され、又 DCI で

は、123°K 附近に Critical Scattering らしきものが観測されているが、これは、Zigzag 鎖の糸が一方方向に伸びる事に対応するものと思われる。HCl では、それが相転移として観測され、比熱の異常

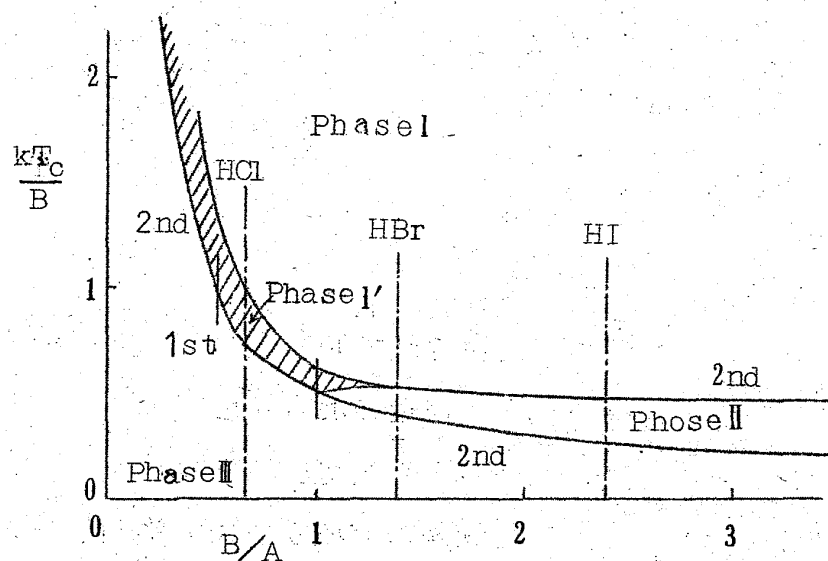


Fig. 4

花村栄一

は極めて小さいが、NMR, NQR の測定からも、この温度以下で、プロトンの diffusional motion が Quench され、上記の考え方と矛盾しない。比熱の異常が小さい事から、この系の分極は、時間的に揺動していると考え、この Collective Mode の温度変化と相転移の関係を研究するのも面白いと思われる。更に DCI で相転移として観測されないのは、結晶の形状効果であるのか、Twin Structure の大きさが中性子線の coherence length より小さいためか、又は二次の相転移で転移点の下でその Bragg 反射の Splitting が小さいためか、まだ不明である。

Phase III では、第 5 図の A 構造が期待されるが、これは鎖間の双極子及び四重極子相互作用も共に安定化に働いており、又実験とも一致して、強誘電性構造を示している。分極の反転には、B 構造と C 構造の二通りがあるが、B は分子の 180° 回転、C は分子の 90° 回転に対応している。四重極子能率の大きい HBr, HI の Phase II では、四重極子相互作用の損しな

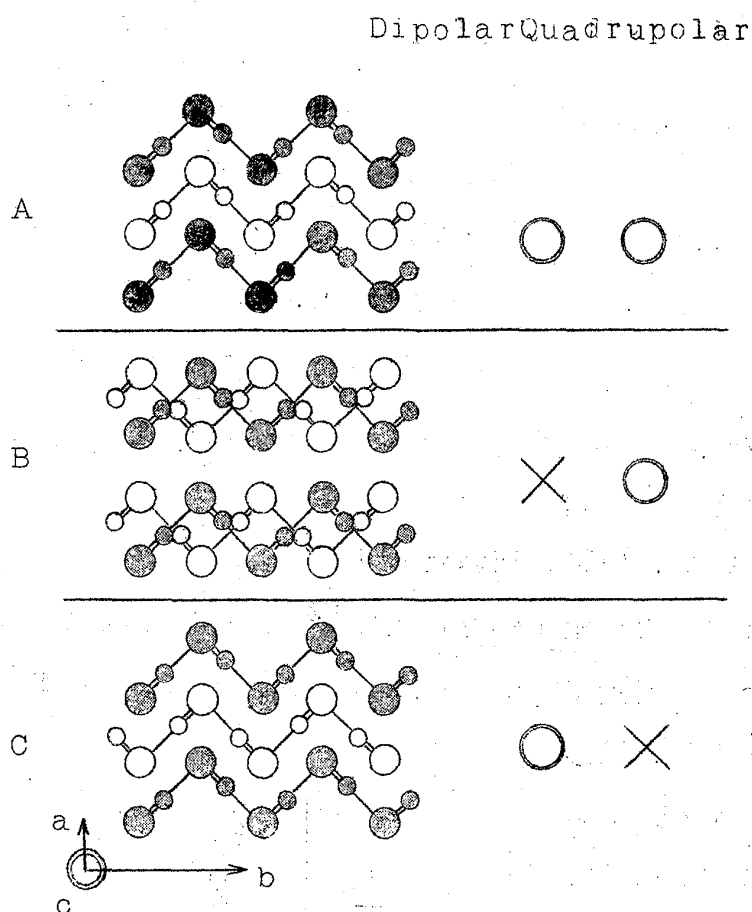


Fig. 5

い (A + B) 構造が実現されており、HCl の中間相 I' では、双極子相互作用の損しない A 構造と C 構造の混合状態 (A + C) 構造が実現されている。

以上の議論は、大筋をとらえていると思われるが、更に定量化した議論と、動的挙動まで考慮した理論の完成が実験の進行と共に待たれる所である。

REFERENCE

- 1) E. Hanamura : J. Phys. Soc. Japan 28
Supplement (1970) 192
- 2) E. Hanamura : J. chem. Phys. 52 (1970) 797

相轉移と分子運動

阪大・理 千 原 秀 昭

1 分子間力と結晶構造

図1は結晶の融点を液体の蒸発熱に対してプロットしたものである。inert gas の固体は原点を通る直線上にのっている。他の物質は HF を除き、すべてこの直線よりも下にある。しかし同族体 (congener) をとれば、それぞれ勾配の異なる直線にのっている。inert gas の線からのはずれは結晶内の分子のパッキングの悪さの measure であって、これは分子の形と密接な関係があるようである。HF は蒸気で会合が存在するため特別の挙動をする。

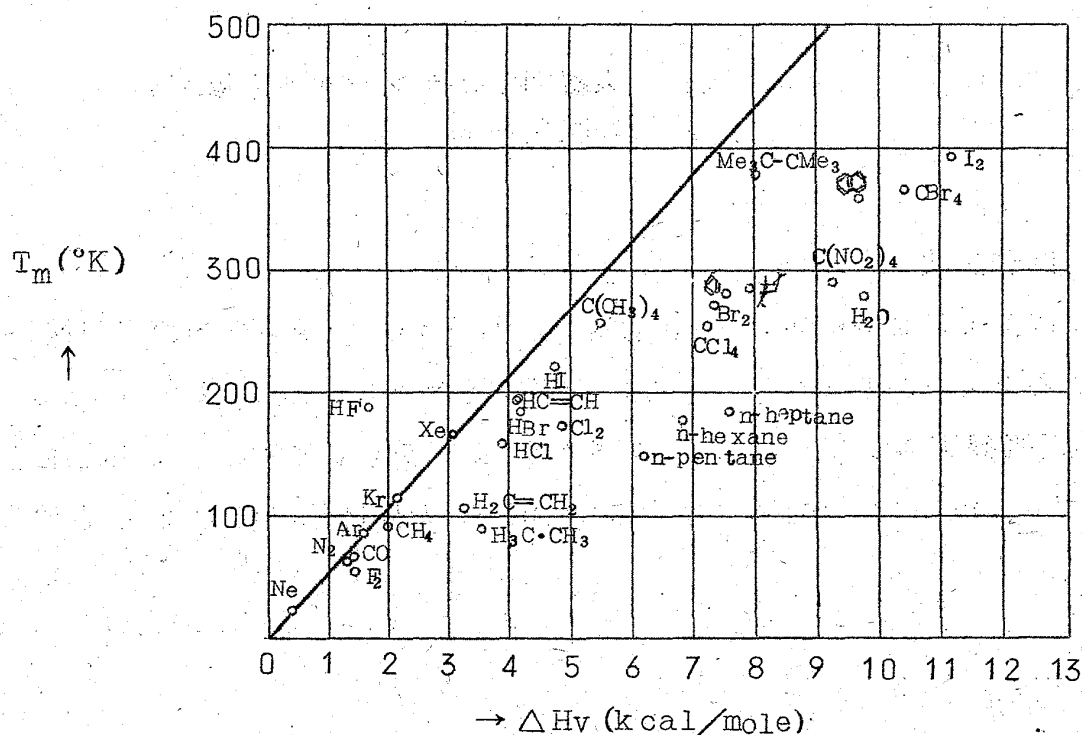


Fig. 1. The $T_m - \Delta H_v$ diagram